

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2003012398 A**

(43) Date of publication of application: **15.01.03**

(51) Int. Cl.

C30B 29/38

H01L 21/20

H01L 21/205

// H01L 33/00

(21) Application number: **2001186499**

(22) Date of filing: **20.06.01**

(71) Applicant: **SAMSUNG ELECTRO MECH CO LTD**

(72) Inventor: **SON TETSUSHU
NAN GYOKUGEN
BOKU KEISHU**

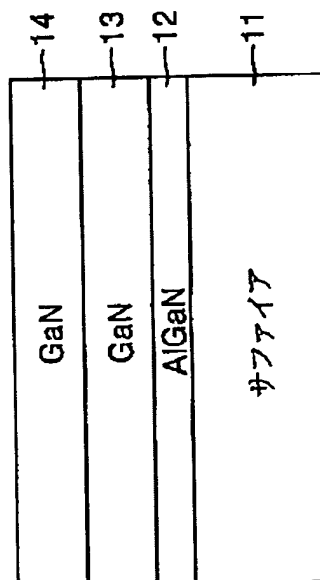
(54) **GROWTH METHOD OF HIGH QUALITY NITRIDE
THIN FILM OF GROUP III ELEMENT BY
ORGANOMETALLIC GASEOUS PHASE
CHEMICAL DEPOSITION**

COPYRIGHT: (C)2003,JPO

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a growth method for semiconductor thin films of nitride compounds of the group III elements (including BN, AlN, GaN, and InN).

SOLUTION: The results of the experiments show that a higher inner pressure of the reaction vessel leads to a faster crystal growth in the vertical direction, more outer micro-pores and less inner crystal defects and a lower inner pressure results in a slower crystal growth in the vertical direction, a slower growth in the lateral direction relative to the vertical direction, less inner crystal defects, less outer micro-pores and more inner crystal defects. Based on these results, a high quality thin film element of a group III nitride crystal is obtained first by growing a group III nitride compound with reduced inner defects at a high pressure and then by filling the relatively increased outer micro-pores with a low pressure growth.



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2003-12398
(P2003-12398A)

(43)公開日 平成15年 1 月15日 (2003.1.15)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード(参考)
C 3 0 B	29/38	C 3 0 B 29/38	D 4 G 0 7 7
H 0 1 L	21/20	H 0 1 L 21/20	5 F 0 4 1
	21/205	21/205	5 F 0 4 5
// H 0 1 L	33/00	33/00	C 5 F 0 5 2

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 6 頁)

(21)出願番号 特願2001-186499(P2001-186499)

(22)出願日 平成13年 6 月20日 (2001. 6. 20)

(71)出願人 591003770

三星電機株式会社

大韓民国京畿道水原市八達區梅灘 3 洞314
番地

(72)発明者 孫 哲 守

大韓民国京畿道龍仁市器興邑農書里山14-
1 番地 三星綜合技術院内

(72)発明者 南 玉 鉉

大韓民国京畿道龍仁市器興邑農書里山14-
1 番地 三星綜合技術院内

(74)代理人 100072349

弁理士 八田 幹雄 (外4名)

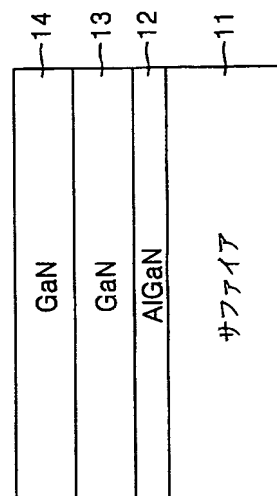
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 有機金属気相化学蒸着法による高品位 I I I - 族窒化物薄膜の成長方法

(57)【要約】

【課題】 I I I - 族窒化物系化合物 (B N、A l N、G a N、I n Nを含む化合物) 半導体薄膜の成長方法を提供する。

【解決手段】 反応器内部圧力が高まれば垂直方向への成長が速くなりつつ外部的微細孔が多く生じる代わりに内部的結晶欠陥は減り、反応器内部圧力が低くなれば垂直方向への成長が遅くなりつつ相対的に側面への成長が速くなって、外部的微細孔が少なく生じる代わりに内部的結晶欠陥は多くなる実験結果に基づいて、まず高圧で内部的欠陥が少ない I I I - 族窒化物結晶を成長させた後、相対的に多くなった微細孔を低圧成長で充填することによって、高品質の I I I - 族窒化物薄膜の素子を得る。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基板上に MOCVD 法を用いる III-族窒化物薄膜の成長方法において、

前記基板上に III-族窒化物バッファ層を形成する段階と、

前記 III-族窒化物バッファ層上に反応器内部の圧力を所定値以上に高めて第 1 の III-族窒化物薄膜を形成する段階と、

前記第 1 の III-族窒化物薄膜上に、前記反応器内部の圧力を前記第 1 の III-族窒化物薄膜成長時の圧力より所定値以下に低めて第 2 の III-族窒化物薄膜を形成する段階とを含むことを特徴とする MOCVD 法による高品位 III-族窒化物薄膜の成長方法。

【請求項 2】 前記基板はサファイア基板、シリコン基板または GaAs 基板であることを特徴とする請求項 1 に記載の有機金属気相化学蒸着法による高品位 III-族窒化物薄膜の成長方法。

【請求項 3】 前記窒化物バッファ層は $Al_xGa_{1-x}N$ ($0 \leq x \leq 1$) または $In_xGa_{1-x}N$ ($0 \leq x \leq 1$) より形成されることを特徴とする請求項 1 に記載の MOCVD 法による高品位 III-族窒化物薄膜の成長方法。

【請求項 4】 前記第 1 及び第 2 の III-族窒化物薄膜は GaN 系窒化物より形成されることを特徴とする請求項 1 に記載の MOCVD 法による高品位 III-族窒化物薄膜の成長方法。

【請求項 5】 前記第 1 の III-族窒化物薄膜は 150 ~ 400 Torr の圧力範囲内で成長され、前記第 2 の III-族窒化物薄膜は 50 ~ 150 Torr の圧力範囲内で成長させることを特徴とする請求項 1 に記載の MOCVD 法による高品位 III-族窒化物薄膜の成長方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は III-族窒化物系化合物 (BN、AlN、GaN、InN を含む化合物) 半導体薄膜の成長方法に係り、より詳細には薄膜成長段階を二重化させることによって薄膜の特性を向上させる MOCVD 法 (MOCVD; Metal Organic Chemical Vapor Deposition) による高品位 III-族窒化物系化合物薄膜の成長方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 図 1 は、従来の MOCVD 法により成長した GaN 薄膜の垂直断面図である。前記 GaN 薄膜は示したように、まずサファイア基板 1 上に MOCVD 法により 400 ~ 600 °C で AlGa_{0.2}N バッファ層 2 を成長させ、その上に再び 900 ~ 1100 °C で GaN 層 3 を成長させる。

【0003】 このように MOCVD 法で成長した III-族窒化物薄膜の特性は色々な実験変数により変化する

が、特に成長過程で反応器圧力の変化によって初期成長機構に大きい差が生じる現象を見つけた。

【0004】 また、窒化物系化合物半導体素子を製造する場合に一番基本的な特性は結晶性であって、研究者ごとに各自の反応器、実験条件に合うように最適化して使用している。ところが研究過程で多重量子ウェル、p-GaN、AlGa_{0.2}N などの成長に有利な低い反応器圧力条件で結晶性が落ちる問題点が見つかった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は前記のような問題点を改善するために創案したものであって、MOCVD 法で III-族窒化物薄膜を成長させる時に、反応器内の圧力を変化させる多段階成長法を用いて薄膜の結晶性及び表面形状が向上する MOCVD 法による高品位 III-族窒化物薄膜の成長方法を提供するのにその目的がある。

【0006】

【課題を解決するための手段】 前記のような目的を達成するために本発明に係る MOCVD 法による高品位 III-族窒化物薄膜の成長方法は、基板上に MOCVD 法を用いる III-族窒化物薄膜の成長方法において、前記基板上に III-族窒化物バッファ層を形成する段階と、前記 III-族窒化物バッファ層上に反応器内部の圧力を所定値以上に高めて第 1 の III-族窒化物薄膜を形成する段階と、前記第 1 の III-族窒化物薄膜上に、前記反応器内部の圧力を前記第 1 の III-族窒化物薄膜成長時の圧力より所定値以下に低めて第 2 の III-族窒化物薄膜を形成する段階とを含むことを特徴とする。

【0007】 本発明において、前記基板はサファイア基板、シリコン基板または GaAs 基板であり、前記窒化物バッファ層は $Al_xGa_{1-x}N$ ($0 \leq x \leq 1$) または $In_xGa_{1-x}N$ ($0 \leq x \leq 1$) より形成され、前記第 1 及び第 2 の III-族窒化物薄膜は GaN 系窒化物より形成され、前記第 1 の III-族窒化物薄膜は 150 ~ 400 Torr の圧力範囲内で成長させ、前記第 2 の III-族窒化物薄膜は 50 ~ 150 Torr の圧力範囲内で成長させることが望ましい。

【0008】

【発明の実施の形態】 以下、図面を参照して本発明に係る MOCVD 法による高品位 III-族窒化物薄膜の成長方法を詳細に説明する。

【0009】 図 2 は、本発明に係る MOCVD 法により成長した III-族窒化物薄膜の垂直断面図である。本発明に係る MOCVD 法により成長した III-族窒化物薄膜は、1 段階目の圧力が 2 段階目の圧力より高い 2 段階成長法を用いて、薄膜の結晶性及び表面形状が向上する特徴を有する。すなわち、成長した III-族窒化物薄膜の結晶性が落ちて表面形状が滑らかでない問題を改善するために、1 段階目では反応器圧力を高めて薄膜の

結晶性を向上させ、2段階目では反応器圧力を低めて気相反応が少なく、勾配の大きい界面が得られ、厚さの均一性に優れた素子構造を成長させうる。また、その成長方法自体は原料消耗側面でも優れた材料節減効果を有する。

【0010】このようなⅢⅢⅢ族窒化物半導体薄膜を具体的に製造する方法は次の通りである。

【0011】本発明に係るMOCVD法による高品位ⅢⅢⅢ族窒化物薄膜の成長方法では密着空間シャワーヘッド型反応器を用いる。

【0012】まず、サファイアよりなる基板11上に400～600℃の低温で20～30nm厚さのAlGaN緩衝膜12を成長させた後、反応器内の温度を1000℃程度に高め、結晶成長圧力を150～400Torrに変更して0.5μm以上の厚さを有する第1のⅢⅢⅢ族窒化物薄膜13を成長させる（第1段階）。

【0013】次に、ⅢⅢⅢ族窒化物薄膜13の成長後に反応器内の温度を1000℃程度に維持したまま原料気体の供給を中断し、反応器圧力を50～150Torrに低めて第2のⅢⅢⅢ族窒化物薄膜14を形成する（第2段階）。ここで、前記AlGa_{1-x}N（0≤x≤1）の含量比を有する。

【0014】このように第1段階で反応器内の圧力が増加すれば、AlGa_{1-x}N緩衝膜12の分解が促進されて核生成層の全体的な粒子サイズが大きくなり、その密度は減少する。粒子サイズが大きくなれば界面に形成される欠陥密度が急減する。また、反応器圧力が増加し、移送（キャリア）気体として使われる水素の解離が促進されて、ⅢⅢⅢ族元素の表面移動度が増加し、このために粒子成長が促進される。このような成長機構の変化によって、図3に示したように、成長圧力の増加によって双晶（double crystal）回折パターン（半価幅）が減少し、これは欠陥密度の減少を意味する。しかし、粒子間の合体が起きつつ粒子界面に微細孔が形成される可能性が高まり、これは素子製造時に漏れ電流の原因となって素子破壊を促進する役割をする。結論的に、ⅢⅢⅢ族窒化物薄膜の成長時に反応器内部の圧力が高まれば垂直方向への成長が速くなり、外部的微細孔またはピットが多く生じる代わりに内部的結晶欠陥は減る。

【0015】一方、第2段階でⅢⅢⅢ族窒化物薄膜の成長時に反応器内部の圧力が低くなれば垂直方向への成長が遅くなり、相対的に側面への成長が速くなって外部的微細孔が少なく生じる代わりに内部的結晶欠陥は多くなる。

【0016】図4A及び図4Bは、実際のGa_{1-x}N薄膜で観察される微細孔の様相を示している。すなわち、図4

Aに示したように、200Torrの高圧力で第1段階でのみ成長したGa_{1-x}N表面では微細孔が観察される一方、図4Bに示したように、200Torrで1次成長させた後、100Torrで2次成長させたGa_{1-x}N表面では微細孔がほとんど観察されなかった。

【0017】このような実験の結果に基づいて本発明の成長法では、第1段階の高圧成長で外部的微細孔は多いが内部的欠陥が少ない窒化物結晶を成長させ、このような微細孔を第2段階で反応器圧力を低める低圧成長で埋め立てることによって素子構造成長に適した良質のGa_{1-x}N薄膜を確保できる。

【0018】

【発明の効果】以上、説明したように、本発明に係るMOCVD法による高品位ⅢⅢⅢ族窒化物薄膜の成長方法は、反応器内部の圧力が高まれば垂直方向への成長が速くなり、外部的微細孔が多く生じる代わりに内部的結晶欠陥は減り、一方、反応器内部の圧力が低くなれば垂直方向への成長が遅くなり、相対的に側面への成長が速くなって、外部的微細孔が少なく生じる代わりに内部的結晶欠陥は多くなる実験結果に基づいて、まず高圧で内部的に欠陥が少ないⅢⅢⅢ族窒化物結晶を成長させた後、相対的に多くなった微細孔を低圧成長で充填することによって、高品質のⅢⅢⅢ族窒化物薄膜の素子を得られる長所を有する。すなわち、高圧成長工程と低圧成長工程から各工程の変数の長所だけをとることによって薄膜特性の向上が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】従来のMOCVD法により成長したGa_{1-x}N薄膜の垂直断面図。

【図2】本発明に係るMOCVD法により成長したGa_{1-x}N薄膜の垂直断面図。

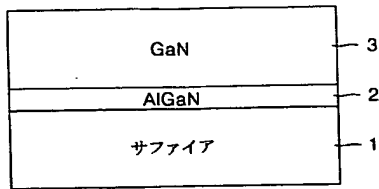
【図3】図2のGa_{1-x}N薄膜のX線（10-12面）半値幅変化を示すグラフ。

【図4】図4Aは200Torr圧力で1段階のみで成長させたGa_{1-x}N薄膜のSEM（Scanning Electron Microscope）写真であり、図4Bは200Torrで1次成長させた後100Torr圧力で2次成長させたGa_{1-x}N薄膜のSEM写真。

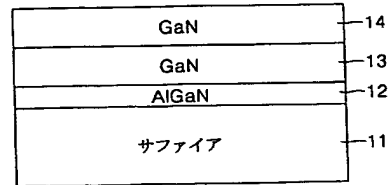
【符号の説明】

- 1…サファイア基板
- 2…AlGa_{1-x}Nバッファ層
- 3…Ga_{1-x}N薄膜
- 11…サファイア基板
- 12…AlGa_{1-x}Nバッファ層
- 13…第1Ga_{1-x}N薄膜
- 14…第2Ga_{1-x}N薄膜

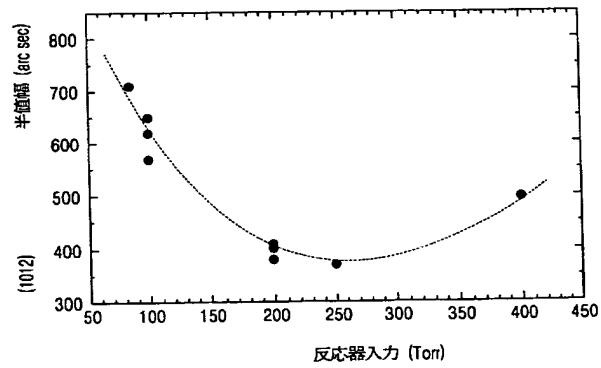
【図 1】



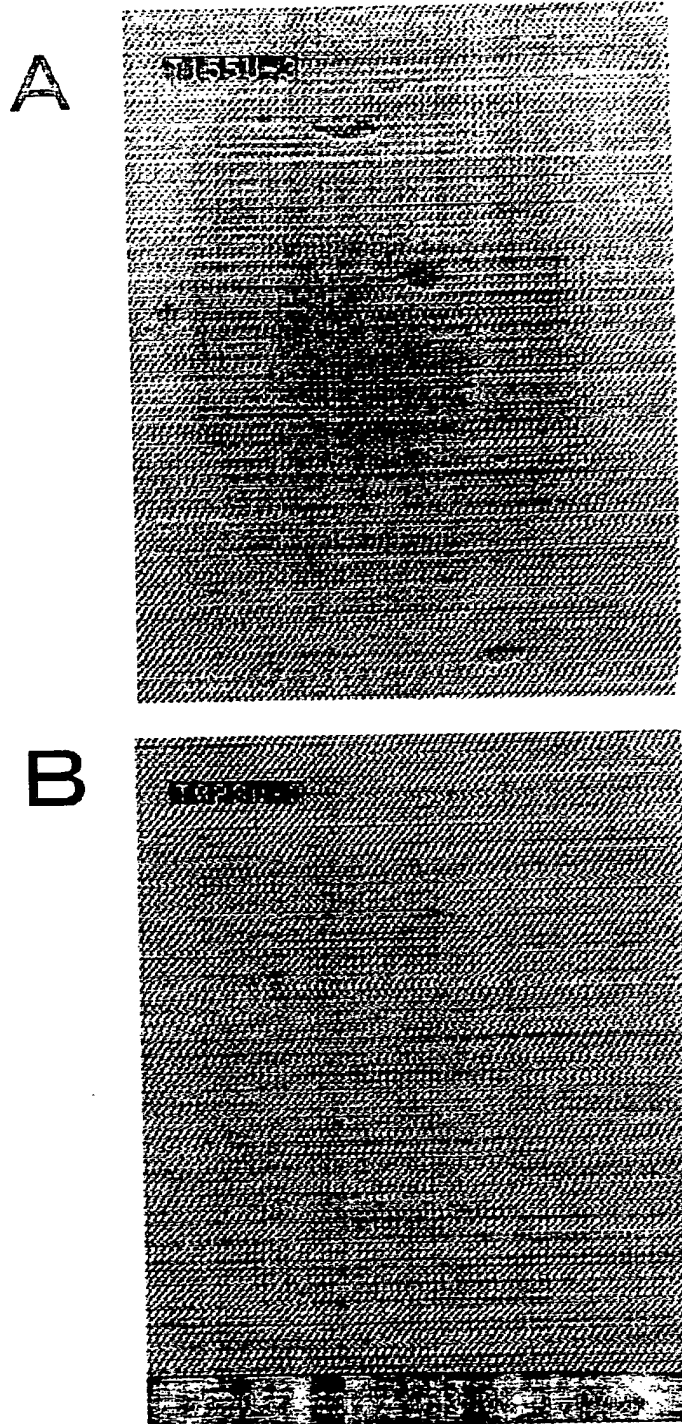
【図 2】



【図 3】



【図 4】



フロントページの続き

(72)発明者 朴 炯 洙

大韓民国京畿道龍仁市器興邑農書里山14-

1 番地 三星綜合技術院内

F ターム(参考) 4G077 AA03 BE15 DB08 EA05 ED06
EF03 TB05 TC14
5F041 AA40 CA33 CA34 CA35 CA40
CA46 CA65
5F045 AA04 AB14 AB17 AD08 AD09
AD10 AD14 AE23 AE25 AF03
AF04 AF09 BB12 DA52 EE17
5F052 DA04 KA01